

10/552184

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

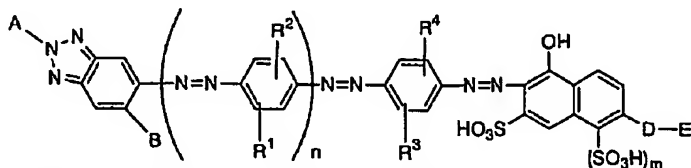
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/092282 A1

- (51) 国際特許分類: C09B 31/20, 45/28, G02B 5/30 (74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005364
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-111419 2003 年 4 月 16 日 (16.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo (JP). 株式会社ポラテクノ (POLATECHNO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9440101 新潟県中頸城郡板倉町大字稲増字下川原192-6 Niigata (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 貞光 雄一 (SADAMITSU, Yuichi) [JP/JP]; 〒1150042 東京都北区志茂4-31-1-421 Tokyo (JP). 川辺 和幸 (KAWABE, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒3300835 埼玉県さいたま市大宮区北袋町2-336-315 Saitama (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AZO COMPOUND AND SALT THEREOF

(54) 発明の名称: アゾ化合物及びその塩



- (57) Abstract: An azo compound represented by the following formula (1): (wherein A represents phenyl or naphthyl having one to three substituents such as sulfo, amino,

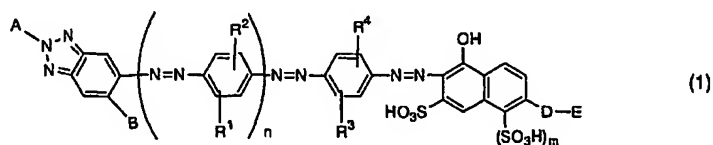
lower alkyl, lower alkoxy, etc.; B represents hydrogen, sulfo, lower alkyl, lower alkoxy, etc.; R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> each independently represents hydrogen, halogeno, lower alkyl, lower alkoxy, etc.; D represents -NHCO-, -N=N-, or -NH-; E represents hydrogen or phenyl having one to three substituents such as lower alkyl, hydroxy, amino, etc.; n is 0 or 1; and m is 0 or 1), a salt of the compound, or a copper complex compound of either. They are used for polarizers excellent in polarizing performance and durability and reduced in color leakage in the visible light region.

[続葉有]



## (57) 要約:

本発明は、偏光性能及び耐久性に優れると共に可視光領域における色漏れの少ない偏光板のために用いられる、下記式(1)



〔式中、Aはスルホン酸基、アミノ基、低級アルキル基、低級アルコキシル基等の1～3個の置換基を有したフェニル基又はナフチル基を表し、Bは水素原子、スルホン酸基、低級アルキル基、低級アルコキシル基等を表し、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシル基等を表し、Dは $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 又は $-\text{NH}-$ を表し、Eは水素原子、低級アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基等の1～3個の置換基を有するフェニル基を表し、nは0または1、mは0または1を表す。〕で示されるアゾ化合物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物に関する。

## 明 細 書

## アゾ化合物及びその塩

## 5 技術分野

本発明は、アゾ化合物及びその塩、並びにそれらのいずれかを含有してなる新規な染料系偏光膜に関する。

## 背景技術

- 光の透過・遮へい機能を有する偏光板は、光のスイッチング機能を有する液晶  
10 とともに液晶ディスプレイ（LCD）等の表示装置の基本的な構成要素である。  
このLCDの適用分野も初期の頃の電卓および時計等の小型機器から、ノートパソコン、ワープロ、液晶プロジェクタ、液晶テレビ、カーナビゲーションおよび屋内外の計測機器等の広範囲に広がっている。それに伴って、低温から高温、低湿度から高湿度、低光量から高光量の幅広い条件で使用されることから、偏光性  
15 能が高くかつ耐久性に優れた偏光板が求められている。

- 現在、偏光膜は一般的に、延伸配向したポリビニルアルコール又はその誘導体のフィルム、あるいはポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸又はポリビニルアルコール系フィルムの脱水によりポリエンを生成して配向せしめたポリエン系のフィルムなどの偏光膜基材に、偏光素子としてヨウ素や二色性染料を染色、含有せしめ  
20 て製造される。これらのうち、偏光素子としてヨウ素を用いたヨウ素系偏光膜は、初期偏光性能には優れるものの、水および熱に対して弱く、高温、高湿の状態で長時間使用する場合にはその耐久性に問題がある。耐久性を向上させるためにヨウ素系偏光膜をホルマリン、あるいは、ほう酸を含む水溶液で処理したり、また透湿度の低い高分子フィルムを保護膜として用いる方法などが考えられているが  
25 その効果は十分とはいえない。一方、偏光素子として二色性染料を用いた染料系偏光膜はヨウ素系偏光膜に比べ、耐湿性および耐熱性は優れるものの、一般に初期偏光性能が十分でない。

高分子フィルムに数種の二色性染料を吸着・配向させてなる中性色や灰色の偏光膜において、2枚の偏光膜をその配向方向が直交するように重ね合わせた状態

(直交位)では、可視光の波長領域(400~700nm)における特定波長の光漏れ(色漏れ)が生じる。そのような色漏れがあると、偏光膜を液晶パネルに装着したとき、暗状態において液晶表示の色相が変わってしまうことがある。そこで、偏光膜を液晶表示装置に装着したとき、暗状態において特定波長の色漏れによる液晶表示の変色を防止することが求められる。そのためには、高分子フィルムに数種の二色性染料を吸着・配向させてなる中性色の偏光膜において、可視光の波長領域における直交位の透過率(直交透過率)を一様に低くしなければならない。

- また、カラー液晶投射型ディスプレイ、即ちカラー液晶プロジェクタの場合、
- 10 その液晶画像形成部に偏光板を使用するが、以前は偏光性能が良好でニュートラルグレーを呈するヨウ素系偏光板が使用されていた。上述のように、ヨウ素系偏光板はヨウ素が偏光子であるが故に耐光性、耐熱性、耐湿熱性が十分でないという問題がある。この問題を解決するため、染料系の二色性色素を偏光子としたニュートラルグレーの偏光板が使用されるようになってきた。
- 15 しかし、ニュートラルグレーの偏光板は、可視光波長領域全域での透過率、偏光性能を平均的に向上させるべく、通常3原色の色素を組み合わせ使用される。このため、カラー液晶プロジェクタのように、より明るくという市場の要求に対しては、光の透過率が悪く、明るくするためには光源強度をより高くしなければならないという問題がある。そこで、光の透過率を向上させるため、3原色に対応した、即ち、青色チャンネル用、緑色チャンネル用、赤色チャンネル用という
- 20 3つの偏光板が使用されるようになってきた。しかしながら、偏光板により光が大幅に吸収されること、および0.9~6インチの小面積の画像を数十インチから百数十インチ程度にまで拡大すること等により明るさの低減は避けられず、その為光源としてはより高い輝度のものが使用される。しかも液晶プロジェクタの一層の明るさの向上要望は根強く、その結果として自ずと、使用する光源強度は益々強くなってきている。

上記のような染料系偏光膜の製造に用いられる染料としては、例えば、特開2001-33627号公報、特開2002-220544号公報、特開2002-275381号公報、特開2002-296417号公報または特開2003

ー 6 4 2 7 6 号公報などに記載されている水溶性アゾ化合物が挙げられる。

しかしながら、前記水溶性染料を含有してなる従来の偏光板は、偏光特性、吸収波長領域、色相等の観点から、市場のニーズを十分に満足させるに至っていない。また、カラー液晶プロジェクタの 3 原色に対応した偏光板、即ち、青色チャネル用、緑色チャネル用、赤色チャネル用という 3 つの偏光板に明るさ、偏光性能、高温や高湿条件における耐久性、更には長時間暴露に対する耐光性の全てをバランス良く付与したものがなく、その改良が望まれている。

尚、スイス国特許 3 2 6 5 5 3 号明細書には無置換のトリアゾール環を持ったトリスアゾ化合物が記載されているが、置換基を有するトリアゾール環を持ったトリスアゾ化合物の記載はない。

#### 発明の開示

本発明の目的の一つは、優れた偏光性能および耐湿性・耐熱性・耐光性を有する高性能な偏光板を提供することにある。

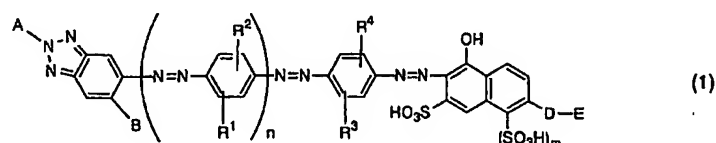
本発明の他の目的は、高分子フィルムに二種類以上の二色性染料を吸着・配向せしめてなる中性色の偏光板であって、可視光領域（400～700 nm）の波長領域における直交位の色もれがなく、優れた偏光性能及び耐湿性、耐熱性、耐光性を有する高性能な偏光板を提供することにある。

本発明のさらなる目的は、カラー液晶プロジェクタの 3 原色に対応した、明るさと偏光性能、耐久性及び耐光性のいずれもが良好である高性能な偏光板を提供することにある。

本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を進めた結果、特定の染料を含有する偏光膜及び偏光板が、優れた偏光性能及び耐湿性、耐熱性、耐光性を有することを見だし、本発明を完成した。

すなわち本発明は以下の態様に関する。

25 [1] 下記式 (1)



〔式中、Aはスルホン酸基、アミノ基、置換アミノ基、低級アルキル基、低級アルコキシル基、ヒドロキシル基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる1～3個の置換基を有したフェニル基、又は置換基としてスルホン酸基を1～3個有し、さらにヒドロキシル基を有していてもよいナフチル基を表し、Bは水素原子、スルホン酸基、低級アルキル基、低級アルコキシル基、ハロゲン原子又はニトロ基を表し、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシル基又はアセチルアミノ基を表し、Dは $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 又は $-\text{NH}-$ を表し、Eは水素原子、低級アルキル基又はヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、スルホン酸基、カルボキシル基、低級アルキル基及び低級アルコキシル基からなる群から選ばれる1～3個の置換基を有するフェニル基を表し、nは0または1、mは0または1を表す。〕で示されるアゾ化合物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物。

〔2〕 Aが置換基としてスルホン酸基、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシル基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる1～3個の置換基を有したフェニル基である、上記〔1〕項記載のアゾ化合物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物。

〔3〕 Aが置換基として1～2個のスルホン酸基、カルボキシル基、ヒドロキシル基又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルキル基を有するフェニル基、又はスルホン酸基を有するナフチル基であり、Bは水素原子、スルホン酸基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシル基であり、 $R^1$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルコキシル基又はアセチルアミノ基であり、 $R^2$ は水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルキル基又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルコキシル基であり、 $R^3$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルキル基又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルコキシル基であり、 $R^4$ は水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルキル基又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルコキシル基であり、Dは $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 又は $-\text{NH}-$ であり、Eはアミノ基又はヒドロキシル基で置換されていてもよいフェニル基である、上記〔1〕項記載のアゾ化合物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物。

〔4〕 Aが置換基としてスルホン酸基、カルボキシル基を有するフェニル基であり、Bはスルホン酸基であり、 $R^1$ はメチル基であり、 $R^2$ は水素原子であり、 $R^3$ はメチル基であり、 $R^4$ はメチル基又はメトキシ基であり、Dは $-\text{NHCO}$

—又は—N=N—であり、Eはアミノ基又はヒドロキシル基で置換されていてもよいフェニル基である、上記〔1〕項記載のアゾ化合物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物。

〔5〕 上記〔1〕項記載のアゾ化合物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物を偏光膜基材に含有する、染料系偏光膜。

〔6〕 上記〔1〕項記載のアゾ化合物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物、及びこれら以外の有機染料を1種類以上を偏光膜基材に含有する、染料系偏光膜。

〔7〕 偏光膜基材がポリビニルアルコール系樹脂からなるフィルムである、上記〔5〕又は〔6〕項に記載の染料系偏光膜。

〔8〕 液晶プロジェクタ用である、上記〔5〕～〔7〕項のいずれか一項に記載の染料系偏光膜。

〔9〕 上記〔5〕～〔8〕項のいずれか一項に記載の染料系偏光膜を含んでなる偏光板。

15 発明を実施するための最良の形態

本発明のアゾ化合物は、上記の式（1）で表される。式（1）において、Aはスルホン酸基、アミノ基、置換アミノ基、低級アルキル基、低級アルコキシル基、ヒドロキシル基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる1～3個の置換基を有したフェニル基、又は置換基としてスルホン酸基を1～3個有し、さらにヒドロキシ基を有していてもよいナフチル基を表す。

Aがフェニル基の場合は置換基としてスルホン酸基、ヒドロキシル基、カルボキシル基を1～2個有していることが好ましく、スルホン酸基が1個置換したものがより好ましい。スルホン酸基の置換位置はトリアゾール環に対してメタ位が特に好ましい。Aがナフチル基の場合は1～2個のスルホン酸基が置換したものが好ましく、その置換位置は6-スルホ-1-ナフチル、7-スルホ-1-ナフチル、6, 8-ジスルホ-2-ナフチル、4, 8-ジスルホ-2-ナフチルが好ましく、6-スルホ-1-ナフチル、6, 8-ジスルホ-2-ナフチルがより好ましい。

式（1）においてBは、水素原子、スルホン酸基、低級アルキル基、低級アル

コキシル基、ハロゲン原子又はニトロ基を表すが、水素原子、スルホン酸基、メチル基、メトキシ基等が好ましい。

$R^1 \sim R^4$  は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシル基又はアセチルアミノ基を表すが、 $R^1$ 、 $R^2$  が水素原子、メチル基、  
5  $R^3$ 、 $R^4$  が水素原子、メチル基、メトキシ基のものが好ましく、 $R^1$  がメチル基、 $R^2$  が水素原子、 $R^3 \sim R^4$  がメチル基のものが特に好ましい。

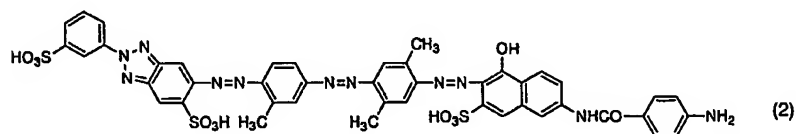
また式(1)において、Dは $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 又は $-\text{NH}-$ を表すが、Dとしては、 $-\text{NHCO}-$ 基が好ましく、Eは水素原子、低級アルキル基又はヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、スルホン酸基、カルボキシル基、低級アル  
10 キル基及び低級アルコキシル基からなる群から選ばれる1～3個の置換基を有するフェニル基を表すが、p-アミノフェニル基又はp-ヒドロキシフェニル基が好ましい。

本発明において、「低級アルキル基」及び「低級アルコキシル基」とは、炭素数1～5のアルキル基及びアルコキシル基を言う。「 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基」  
15 (炭素数1～4のアルキル基)には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が含まれ、「 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ のアルキル基」(炭素数1～5のアルキル基)には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-アミル基、イソアミル基、  
20 sec-アミル基、活性アミル基又はtert-アミル基が含まれる。又、「 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基」(炭素数1～4のアルコキシ基)には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基が含まれ、「 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ のアルコキシ基」(炭素数1～5のアルコキシ基)には、メトキシ基、エト  
25 キシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、sec-ペンチルオキシ基、活性ペンチルオキシ基又はtert-ペンチルオキシ基が含まれる。また、上記の「置換アミノ基」は特に限定されないが、例えば低級アルキル基が1～2個置換したアミノ基、アセチル

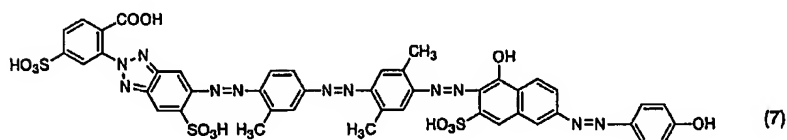
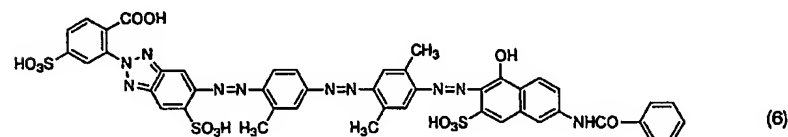
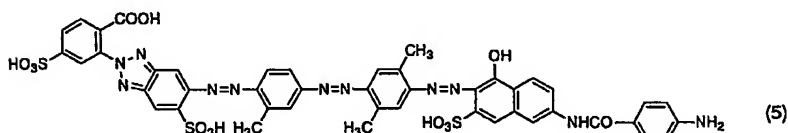
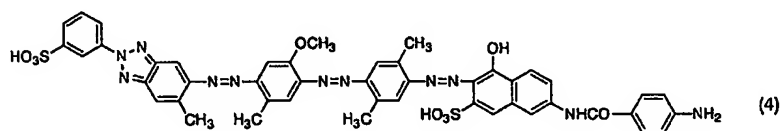
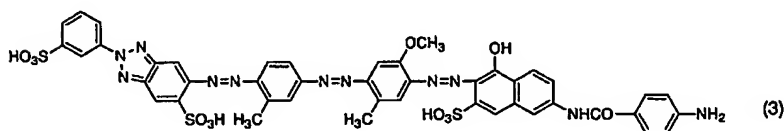


アミノ基、フェニルアミノ基またはベンゾイルアミノ基が含まれる。

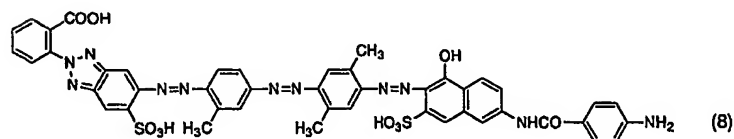
次に本発明で使用する式(1)で表されるアゾ化合物(スルホン酸基、カルボキシル基及び水酸基は遊離酸の形態)の具体例を以下の(2)～(15)として挙げる。

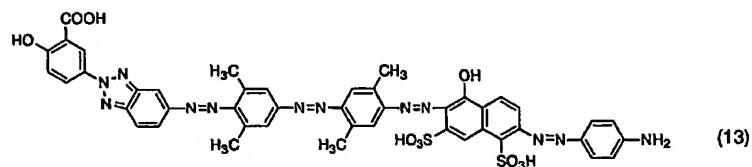
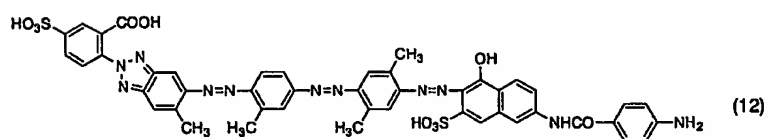
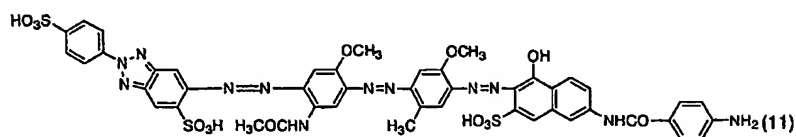
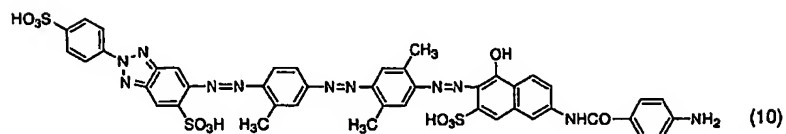
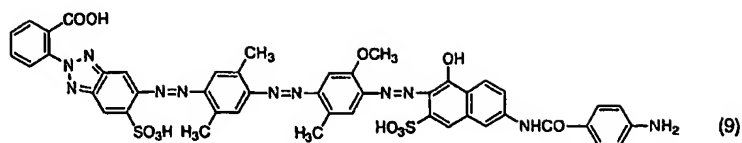


5

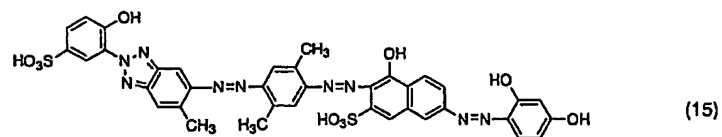
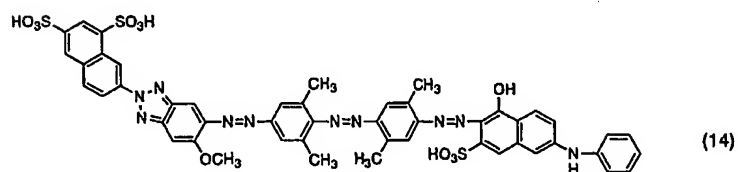


10





5



式(1)で表されるアゾ化合物及びその塩は、例えば、染料化学(細田豊著;  
10 技報堂)に記載されるような通常のアゾ染料の製法に従い、公知のジアゾ化、カ

カップリング、トリアゾール化を行うことにより容易に製造できる。具体的な製造方法としては、下記式 (I) で示される化合物をジアゾ化し、下記式 (II) で示されるフェニレンジアミン類とカップリングさせ、得られるモノアゾアミノ化合物 (下記式 (III)) を酸化し、次いでトリアゾール化し、下記式 (IV) で示されるアミノトリアゾール化合物を得る。

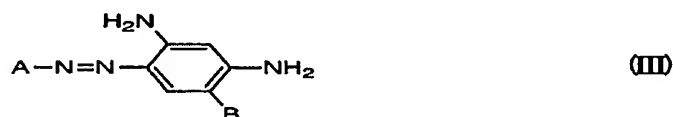


(式中Aは、式 (1) におけるのと同じ意味を表す。)



10

(式中Bは、式 (1) におけるのと同じ意味を表す。)



15



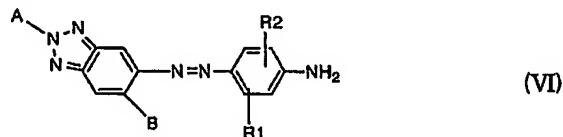
次いで、このアミノトリアゾール化合物をジアゾ化し、下記式 (V) のアニリン類と一次カップリングさせ、下記式 (VI) で示されるモノアゾアミノ化合物を得る。

20

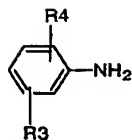


(式中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は式 (1) におけるのと同じ意味を表す。)

25



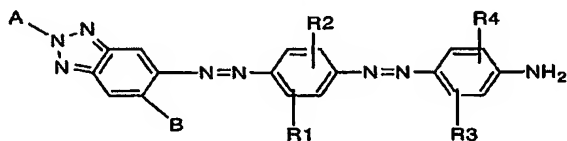
式 (1) においてnが1の場合にはこのモノアゾアミノ化合物をジアゾ化し、下記式 (VII) で示されるアニリン類と二次カップリングさせ、下記式 (VIII) で示されるジスアゾアミノ化合物を得る。



(VII)

(式中  $R^3$ 、 $R^4$  は式 (1) におけるのと同じ意味を表す。)

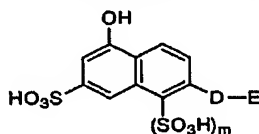
5



(VIII)

このジスアゾアミノ化合物をジアゾ化し、下記式 (IX)

10



(IX)

(式中 D は式 (1) におけるのと同じ意味を表す。)

で表されるナフトール類と三次カップリングさせることにより式 (1) のアゾ化合物が得られる。

- 15 また、式 (1) において  $n$  が 0 の場合には前記方法で得られるモノアゾアミノ化合物 (式 (VI)) をジアゾ化し、式 (IX) で表されるナフトール類と二次カップリングすることにより式 (1) のアゾ化合物が得られる。

上記反応において、ジアゾ化工程はジアゾ成分の塩酸、硫酸などの鉱酸水溶液または懸濁液に亜硝酸ナトリウムなどの亜硝酸塩を混合するという順法によるか、  
20 あるいはジアゾ成分の中性もしくは弱アルカリ性の水溶液に亜硝酸塩を加えておき、これと鉱酸を混合するという逆法によって行われる。ジアゾ化の温度は、 $-10 \sim 40^\circ\text{C}$  が適当である。また、アニリン類とのカップリング工程は塩酸、酢酸などの酸性水溶液と上記各ジアゾ液を混合し、温度が  $-10 \sim 40^\circ\text{C}$  で  $\text{pH } 2 \sim 7$  の酸性条件下で行われる。

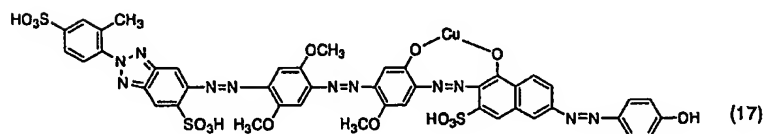
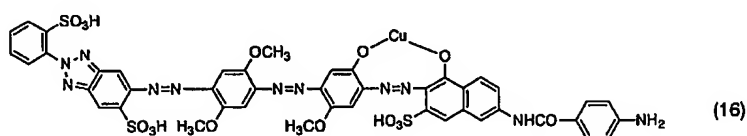
- 25 カップリングして得られたモノアゾ化合物及びジスアゾ化合物はそのままあるいは酸析や塩析により析出させ濾過して取り出すか、溶液または懸濁液のまま次の工程へ進むこともできる。ジアゾニウム塩が難溶性で懸濁液となっている場合は濾過し、プレスケーキとして次のカップリング工程で使うこともできる。

上記反応においてトリアゾール化工程は、例えば、染料化学 (細田豊著; 技報

堂；p p 6 3 5）に記載の方法に従い、アゾ化合物のアンモニア水等の水溶液に硫酸銅などの酸化剤を添加する方法により行われる。

ジスアゾアミノ化合物のジアゾ化物と、式（IX）で表されるナフトール類との三次カップリング反応は、温度が $-10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ でpH 7 $\sim$ 10の中性からアルカリ性条件で行われる。反応終了後、塩析により析出させ濾過して取り出す。また精製が必要な場合には、塩析を繰り返すかまたは有機溶媒を使用して水中から析出させればよい。精製に使用する有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類等の水溶性有機溶媒が挙げられる。

10 尚、本発明において、式（1）で表されるアゾ化合物は遊離酸として用いられる他、アゾ化合物の塩を用いることもできる。そのような塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩のようなアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が挙げられる。最も一般的にはナトリウム塩が用いられる。さらに、場合により、アゾ化合物若しくはその塩に対し、硫酸銅等を用いて常法に従い銅錯塩  
15 化することによって得られた銅錯塩化物を用いることもできる。そのような銅錯塩化物の具体例として以下の式（16）及び（17）が挙げられる。



式（1）で表される水溶性染料を合成するための出発原料であるアニリン類（式（I）で表される化合物の一種）としては、例えばスルファニル酸、メタニ

ル酸、オルタニル酸、2-メチル-アニリン-4-スルホン酸、2-メトキシ-  
アニリン-4-スルホン酸、4-アセトアミノ-アニリン、4-アセトアミノ-  
アニリン-5-スルホン酸、4-アミノ安息香酸等、2-アミノ-4-スルホ安  
息香酸、2-アミノ-5-スルホ安息香酸等が挙げられるが、スルファニル酸、  
5 メタニル酸、オルタニル酸、2-メチル-アニリン-4-スルホン酸、2-アミ  
ノ-4-スルホ安息香酸が好ましい。4-アセトアミノ-アニリン、4-アセト  
アミノ-アニリン-5-スルホン酸等の置換アミノ基は後工程において加水分解  
することによりアミノ基にしてもよい。

又、出発原料であるナフチルアミン類（式（I）で表される化合物の一種）と  
10 しては1-アミノナフタレン-6-スルホン酸、1-アミノナフタレン-7-ス  
ルホン酸、2-アミノナフタレン-6-8-ジスルホン酸、2-アミノナフタレ  
ン-4, 8-ジスルホン酸、2-アミノナフタレン-3, 6, 8-トリスルホ  
ン酸、2-アミノ-5-ヒドロキシナフタレン-7-スルホン酸、2-アミノ-  
8-ヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸等が挙げられるが、2-アミノナフ  
15 タレン-6, 8-ジスルホン酸、2-アミノ-5-ヒドロキシナフタレン-7  
-スルホン酸、2-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸が好ま  
しい。

最初にカップリングさせるフェニレンジアミン類（式（II））としては、1,  
3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジ  
20 アミン-4-スルホン酸、4-メチル-1, 3-フェニレンジアミン、4-エチ  
ル-1, 3-フェニレンジアミン、4-メトキシ-1, 3-フェニレンジアミン、  
4-エトキシ-1, 3-フェニレンジアミン、4-クロロ-1, 3-フェニレン  
ジアミン、4-フルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、4-ニトロ-1, 3-  
フェニレンジアミン等が挙げられる。好ましくは、1, 3-フェニレンジアミン  
25 -4-スルホン酸、4-メチル-1, 3-フェニレンジアミン、4-メトキシ-  
1, 3-フェニレンジアミンが挙げられる。

一次、及び二次カップリング成分である、置換基（ $R^1$ 、 $R^2$ 又は $R^3$ 、  
 $R^4$ ）を有してもよいアニリン類（式（V）及び式（VII））における置換基とし  
ては、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチル

アミノ基が挙げられる。これらの置換基は1つまたは2つ結合しても良い。その結合位置は、アミノ基に対して、2位、3位、2位と5位、3位と5位、又は2位と6位であるが、3位、2位と5位、又は3位と5位が好ましい。アニリン類としては、例えばアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、2, 5-ジメチルアニリン、2, 5-ジエチルアニリン、2-メトキシアニリン、3-メトキシアニリン、2-メトキシ-5-メチルアニリン、2, 5-ジメトキシアニリン、2-メトキシ-5-アセチルアミノアニリン、3, 5-ジメチルアニリン、2, 6-ジメチルアニリン、3, 5-ジメトキシアニリン等が挙げられる。これらのアニリン類はアミノ基が保護

5

10

されていると良い。保護基としては、例えばそのω-メタンカルボン酸基が挙げられる。一次カップリングに使用するアニリン類と二次カップリングに使用するアニリン類は同じであっても異なっても良い。

上記した三次カップリング成分である式 (IX) で表わされるナフトール類としては、6-アミノ-3-スルホ-1-ナフトール、6-メチルアミノ-3-スルホ-1-ナフトール、6-フェニルアミノ-3-スルホ-1-ナフトール、6-ベンゾイルアミノ-3-スルホ-1-ナフトール、6-(4'-アミノベンゾイル)アミノ-3-スルホ-1-ナフトール、6-(4'-ヒドロキシフェニルアゾ)-3-スルホ-1-ナフトール、6-(2', 4'-ジヒドロキシフェニルアゾ)-3-スルホ-1-ナフトール、6-(2'-アセチルアミノ-4'-アミノフェニルアゾ)-3-スルホ-1-ナフトール、6-(4'-アミノフェニルアゾ)-3-スルホ-1-ナフトール、6-(4'-Nメチルアミノフェニルアゾ)-3-スルホ-1-ナフトール等が挙げられる。

15

20

また、本発明の偏光膜又は偏光板には、少なくとも1種の式 (1) で表されるアゾ化合物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物が単独で使用される他、必要に応じて他の有機染料を一種以上併用してもよい。併用する有機染料に特に制限はないが、本発明のアゾ化合物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物の吸収波長領域と異なる波長領域に吸収特性を有する有機染料であって二色性の高いものが好ましい。例えば、シー、アイ、ダイレクト、イエロー 12、シー、アイ、ダイレクト、イエロー 28、シー、アイ、ダイレクト、イエ

25

ロー４４、シー．アイ．ダイレクト．オレンジ２６、シー．アイ．ダイレクト．  
オレンジ３９、シー．アイ．ダイレクト．オレンジ１０７、シー．アイ．ダイレ  
クト．レッド２、シー．アイ．ダイレクト．レッド３１、シー．アイ．ダイレ  
クト．レッド７９、シー．アイ．ダイレクト．レッド８１、シー．アイ．ダイレ  
5 ト．レッド２４７、シー．アイ．ダイレクト．グリーン８０、シー．アイ．ダイ  
レクト．グリーン５９、及び特開２００１－３３６２７号公報、特開２００２－  
２９６４１７号公報及び特開昭６０－１５６７５９号公報に記載された有機染料  
等が挙げられる。これらの有機染料は遊離酸の他、アルカリ金属塩（例えばNa  
塩、K塩、Li塩）、アンモニウム塩、又はアミン類の塩として用いられる。

- 10 必要に応じて、他の有機染料を併用する場合、目的とする偏光膜が、中性色の  
偏光膜、液晶プロジェクタ用カラー偏光膜、あるいはその他のカラー偏光膜であ  
るかによって、それぞれ配合する有機染料の種類は異なる。その配合割合は特に  
限定されるものではないが、一般的には、少なくとも１種の式（１）のアゾ化合  
物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物の重量を基準として、前記  
15 の有機染料の少なくとも一種以上の合計で０．１～１０重量部の範囲で用いるの  
が好ましい。

各種の色相及び中性色を有する本発明の偏光膜は、少なくとも１種の式（１）  
で表されるアゾ化合物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物を、必  
要に応じて他の有機染料と共に、偏光膜材料（基材）である高分子フィルムに公  
20 知の方法で含有せしめることにより製造することができる。

本発明の偏光膜に使用する基材（高分子フィルム）は特に限定されないが、ポ  
リビニルアルコール系基材が好ましい。ポリビニルアルコール系基材としてはポ  
リビニルアルコールまたはその誘導体、及びこれらのいずれかをエチレン、プロ  
ピレンのようなオレフィンや、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイ  
25 ン酸のような不飽和カルボン酸などで変性したもの等が挙げられる。なかでも、  
ポリビニルアルコールまたはその誘導体からなるフィルムが、染料の吸着性およ  
び配向性の点から、好適に用いられる。

このような高分子フィルムに、少なくとも１種の式（１）のアゾ化合物若しく  
はその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物を含有せしめるにあたっては、通常、



高分子フィルムを染色する方法が採用される。染色は、例えば次のように行われる。まず、本発明の化合物及び必要によりこれ以外の有機染料を水に溶解して染浴を調製する。染浴中の染料濃度は特に制限されないが、通常は0.001～10重量%程度の範囲から選択される。また、必要により染色助剤を用いてもよく、  
5 例えば、芒硝を0.1～10重量%程度の濃度で用いるのが好適である。このようにして調製した染浴に高分子フィルムを1～10分間浸漬し、染色を行う。染色温度は、好ましくは40～80℃程度である。

水溶性染料の配向は、上記のようにして染色された高分子フィルムを延伸することによって行われる。延伸する方法としては、例えば湿式法、乾式法など、公知のいずれの方法を用いてもよい。高分子フィルムの延伸は、場合により、染色の前行ってもよい。この場合には、染色の時点で水溶性染料の配向が行われる。水溶性染料を含有・配向せしめた高分子フィルムは、必要に応じて公知の方法によりホウ酸処理などの後処理が施される。このような後処理は、偏光膜の光線透過率および偏光率を向上させる目的で行われる。ホウ酸処理の条件は、用いる高  
15 分子フィルムの種類や用いる染料の種類によって異なる。一般的にはホウ酸水溶液のホウ酸濃度を0.1～15重量%、好ましくは1～10重量%の範囲とし、処理は30～80℃、好ましくは40～75℃の温度範囲で、0.5～10分間浸漬して行われる。更に必要に応じて、カチオン系高分子化合物を含む水溶液で、フィックス処理を併せて行ってもよい。

20 このようにして得られた本発明の染料系偏光膜は、その片面または両面に、光学的透明性および機械的強度に優れる保護膜を貼合して、偏光板とすることができる。保護膜を形成する材料としては、例えば、セルロースアセテート系フィルムやアクリル系フィルムのほか、四フッ化エチレン／六フッ化プロピレン系共重合体のようなフッ素系フィルム、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂または  
25 ポリアミド系樹脂からなるフィルム等が用いられる。

本発明の偏光板の表面には、さらに透明な保護層を設けても良い。保護層としては、例えばアクリル系やポリシロキサン系のハードコート層、ウレタン系の保護層等が挙げられる。また、単板光透過率をより向上させるために、この保護層の上にAR層を設けることが好ましい。AR層は、例えば二酸化珪素、酸化チタ

ン等の物質を蒸着またはスパッタリング処理によって形成することができ、またフッ素系物質を薄く塗布することにより形成することができる。なお、本発明の偏光板は、位相差板を貼付した楕円偏光板として使用することも出来る。

このように構成した本発明の偏光板は中性色を有し、可視光領域（400～700 nm）の波長領域において直交位の色もれがなく、偏光性能に優れている。さらに高温、高湿状態においても変色や偏光性能の低下を起こさず、可視光領域における直交位での光もれが少ないという特徴を有する。

本発明における液晶プロジェクタ用偏光板に使用される偏光膜は、二色性分子として、少なくとも1種の式（1）で表されるアゾ化合物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物に加えて、必要に応じて更に前記の他の有機染料を含有するものであり、上述の方法に従って製造される。次いで、その偏光膜に保護膜を付け偏光板とし、必要に応じて保護層、AR層、支持体等を設け、液晶プロジェクタ用偏光板として用いられる。

本発明の液晶プロジェクタ用偏光板は、該偏光板の必要波長域（青色チャンネル用420～500 nm、緑色チャンネル500～580 nm、赤色チャンネル600～680 nm）における、単板平均光透過率が39%以上、直交位の平均光透過率が0.4%以下である。好ましくは該偏光板の必要波長域における単板平均光透過率が41%以上、直交位の平均光透過率が0.3%以下であり、より好ましくは0.2%以下である。さらに好ましくは、該偏光板の必要波長域における単板平均光透過率が42%以上、直交位の平均光透過率が0.1%以下である。このように、本発明の液晶プロジェクタ用カラー偏光板は明るさと優れた偏光性能を同時に有するものである。

本発明の液晶プロジェクタ用偏光板は、偏光膜と保護膜からなる偏光板に、前記AR層を設け、AR層付き偏光板としたものが好ましく、さらに透明ガラス板などの支持体に貼付したAR層及び支持体付き偏光板はより好ましい。

なお、単板平均光透過率は、AR層及び透明ガラス板等の支持体の設けていない一枚の偏光板（以下単に偏光板と言うときは同様な意味で使用する）に自然光を入射したときの特定波長領域における光線透過率の平均値である。直交位の平均光透過率は、配向方向を直交位に配した二枚の偏光板に自然光を入射したとき

の特定波長領域における光線透過率の平均値である。

本発明の液晶プロジェクタ用偏光板は、通常支持体付偏光板として使用される。支持体は偏光板を貼付するため、平面部を有しているものが好ましく、また光学用途であるため、ガラス成形品が好ましい。ガラス成形品としては、例えばガラス板、レンズ、プリズム（例えば三角プリズム、キュービックプリズム）等が挙げられる。レンズに偏光板を貼付したものは液晶プロジェクタにおいて偏光板付のコンデンサレンズとして利用し得る。プリズムに偏光板を貼付したものは液晶プロジェクタにおいて偏光板付きの偏光ビームスプリッタや偏光板付ダイクロイックプリズムとして利用し得る。また、液晶セルに偏光板を貼付してもよい。ガラスの材質としては、例えばソーダガラス、ホウ珪酸ガラス、サファイヤガラス等の無機系のガラスやアクリル、ポリカーボネート等の有機系のガラス等が挙げられるが、無機系のガラスが好ましい。ガラス板の厚さや大きさは所望のサイズでよい。また、ガラス付き偏光板には、単板光透過率をより向上させるために、そのガラス面及び偏光板面のいずれか一方若しくは双方の面にAR層を設けることが好ましい。

液晶プロジェクタ用支持体付偏光板を製造するには、例えば支持体平面部に透明な接着（粘着）剤を塗布し、次いでこの塗布面に本発明の偏光板を貼付すればよい。また、偏光板に透明な接着（粘着）剤を塗布し、次いでこの塗布面に支持体を貼付してもよい。ここで使用する接着（粘着）剤は、例えばアクリル酸エステル系のものが好ましい。尚、この偏光板を楕円偏光板として使用する場合、位相差板側を支持体側に貼付するのが通常であるが、偏光板側をガラス成形品に貼付してもよい。

本発明の偏光板を用いたカラー液晶プロジェクタでは、緑色チャンネル部の場合、液晶セルの入射側及び出射側のいずれか一方若しくは双方に本発明の偏光板が配置される。該偏光板は液晶セルに接触していても、接触していなくてもよいが、耐久性の観点からすると接触していないほうが好ましい。光源の後ろにPBS（ポーラライジングビームスプリッター）を使用したシステムにおいては、入射側の偏光板としてヨウ素系の偏光板を使用してもよく、また本発明の偏光板を使用してもよい。出射側において、偏光板が液晶セルに接触している場合、液晶

セルを支持体とした本発明の偏光板を使用することができる。偏光板が液晶セルに接触していない場合、液晶セル以外の支持体を使用した本発明の偏光板を使用することが好ましい。また、耐久性の観点からすると、液晶セルの入射側及び出射側のいずれにも本発明の偏光板が配置されることが好ましく、さらに本発明の  
5 偏光板の偏光板面を液晶セル側に、支持体面を光源側に配置することが好ましい。なお、液晶セルの入射側とは、光源側のことであり、その反対側を出射側という。

本発明の偏光板を用いたカラー液晶プロジェクタでは、紫外線カットフィルタを光源と上記入射側の支持体付偏光板の間に配置したものが好ましい。また、使用する液晶セルは、例えばアクティブマトリクス型で、電極及びTFTが形成され  
10 透明基板と対向電極が形成された透明基板との間に液晶を封入して形成されるものが好ましい。メタルハライドランプ等の光源から放射された光は、紫外線カットフィルタを通過し、3原色に分離した後、本発明の青色、緑色、赤色のそれぞれのチャンネル用支持体付カラー偏光板を通過し、ついで合体し、投射レンズにより拡大されてスクリーンに投影される。

15 このように構成したカラー液晶プロジェクタ用偏光板は、偏光性能に優れ、さらに高温、高湿状態でも変色や偏光性能の低下を起こさないという特徴を有する。

#### 実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これらは例示的なものであって、本発明をなんら限定するものではない。例中にある%および部は、  
20 にことわらないかぎり重量基準である。

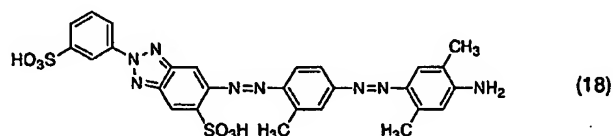
#### 実施例 1

3-アミノベンゼンスルホン酸 17.3部を水 500部に加え、水酸化ナトリウムで溶解した。10℃以下まで冷却し、35%塩酸 32部を加え、次に亜硝酸ナトリウム 6.9部を加え、5～10℃で1時間攪拌した。そこへ2,4-ジア  
25 ミノベンゼンスルホン酸 18.8部を加え、10～15℃で攪拌しながら、炭酸ナトリウムを加えてpH 3とし、さらに攪拌してカップリング反応を完結させた。

この反応物の水溶液に28%アンモニア水を200部、硫酸銅五水和物 125部を加え、80℃で0.5時間攪拌し、トリアゾール化を行った。得られたトリアゾール化合物 37.0部に35%塩酸 32部、次に亜硝酸ナトリウム 6.9部

をそれぞれ加え、25～30℃で2時間攪拌した。そこへ希塩酸水に溶解した3-メチルアニリン10.9部を加え、20～30℃で攪拌しながら、炭酸ナトリウムを加えてpH3とし、さらに攪拌してカップリング反応を完結させ、濾過して、モノアゾ化合物を得た。

- 5 得られたモノアゾ化合物に35%塩酸32部を、次に亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、25～30℃で2時間攪拌した。そこへ希塩酸水に溶解した2,5-ジメチルアニリン12.1部を加え、20～30℃で攪拌しながら、炭酸ナトリウムを加えてpH3とし、さらに攪拌してカップリング反応を完結させ、濾過して、下記式(18)で示されるジスアゾ化合物を得た。



10

上記式(18)のジスアゾ化合物15部を水600部に分散させたのち、35%塩酸32部を、次に亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、25～30℃で2時間攪拌してジアゾ化した。

- 一方、6-(4'-アミノベンゾイル)アミノ-3-スルホ-1-ナフトール
- 15 35.8部を水250部に加え、炭酸ナトリウムで弱アルカリ性として溶解し、この液に先に得られたジスアゾ化合物のジアゾ化物をpH7～10を保って注入し、攪拌して、カップリング反応を完結させた。塩化ナトリウムで塩析し、濾過して前記式(2)で示されるトリスアゾ化合物のナトリウム塩を得た。この化合物塩は赤色を呈した。この化合物塩の20%ピリジン水溶液を分光光度計(日本
- 20 分光製V-530)で測定した極大吸収波長は547nmであった。

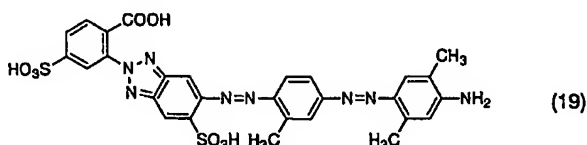
## 実施例2

- 上式(18)で示される化合物の2次カップラーを2,5-ジメチルアニリン12.1部から2-メトキシ-5-メチルアニリン13.7部に代える以外は実施例1と同様にして、前記式(3)で表されるトリスアゾ化合物のナトリウム塩
- 25 を得た。この化合物塩は赤紫色を呈した。この化合物塩の20%ピリジン水溶液を分光光度計(日本分光製V-530)で測定した極大吸収波長は566nmで

あった。

### 実施例 3

出発原料を 3-アミノベンゼンスルホン酸 17. 3 部から 2-アミノ-4-スルホ安息香酸 21. 7 部に変えて合成した、下記式 (19)

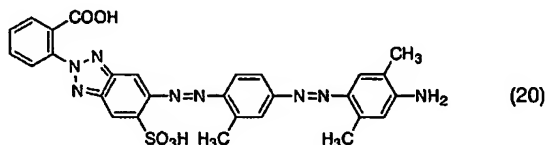


5

で示されるジスアゾ化合物を用いる以外は実施例 1 と同様にして、前記式 (5) で示されるトリスアゾ化合物のナトリウム塩を得た。この化合物塩は赤色を呈した。この化合物塩の 20%ピリジン水溶液を分光光度計 (日本分光製 V-530) で測定した極大吸収波長は 544 nm であった。

### 10 実施例 4

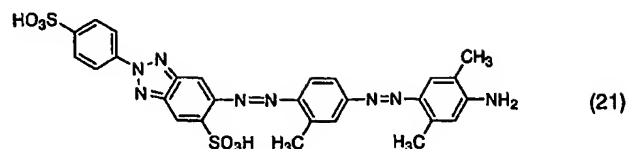
出発原料を 3-アミノベンゼンスルホン酸 17. 3 部から 2-アミノ安息香酸 13. 7 部に変えて合成した下記式 (20)



で示されるジスアゾ化合物を用いる以外は実施例 1 と同様にして、前記式 (8) で示されるトリスアゾ化合物のナトリウム塩を得た。この化合物塩は赤色を呈した。この化合物塩の 20%ピリジン水溶液を分光光度計 (日本分光製 V-530) で測定した極大吸収波長は 540 nm であった。

### 実施例 5

出発原料を 3-アミノベンゼンスルホン酸 17. 3 部から 4-アミノベンゼン  
20 スルホン酸 17. 3 部に変えて合成した下記式 (21)



で示されるジスアゾ化合物を用いる以外は実施例 1 と同様にして、前記式 (10) で示されるトリスアゾ化合物のナトリウム塩を得た。この化合物塩は赤色を呈した。この化合物塩の 20%ピリジン水溶液を分光光度計 (日本分光製 V-530) で測定した極大吸収波長は 540 nm であった。

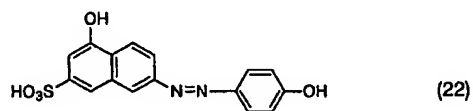
#### 実施例 6

上記式 (18) のジスアゾ化合物 15 部を水 600 部に分散させた後、35%塩酸 32 部を、次に亜硝酸ナトリウム 6.9 部を加え、25~30℃で 2 時間攪拌してジアゾ化した。一方、6-ベンゾイルアミノ-3-スルホ-1-ナフトール 34.3 部を水 250 部に加え、炭酸ナトリウムで弱アルカリ性として溶解し、この液に先に得られたジスアゾ化合物のジアゾ化物を pH 7~10 を保って注入し、攪拌して、カップリング反応を完結させた。塩化ナトリウムで塩析し、濾過して前記式 (6) で示されるトリスアゾ化合物のナトリウム塩を得た。この化合物塩は赤色を呈した。この化合物塩の 20%ピリジン水溶液を分光光度計 (日本分光製 V-530) で測定した極大吸収波長は 547 nm であった。

#### 実施例 7

上記式 (18) のジスアゾ化合物 15 部を水 600 部に分散させた後、35%塩酸 32 部を、次に亜硝酸ナトリウム 6.9 部を加え、25~30℃で 2 時間攪拌してジアゾ化した。

20 一方、下記式 (22)



で示されるナフトール化合物 34.4 部を水 250 部に加え、炭酸ナトリウムで弱アルカリ性として溶解し、この液に先に得られたジスアゾ化合物のジアゾ化物を pH 7~10 を保って注入し、攪拌して、カップリング反応を完結させた。塩

化ナトリウムで塩析し、濾過して前記式(7)で示されるトリスアゾ化合物のナトリウム塩を得た。この化合物塩は赤色を呈した。この化合物塩の20%ピリジン水溶液を分光光度計(日本分光製V-530)で測定した極大吸収波長は561nmであった。

#### 5 実施例8

2-アミノ-5-スルホ安息香酸21.7部を水500部に加え、水酸化ナトリウムで溶解した。10℃以下まで冷却し、35%塩酸32部を加え、次に亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、5~10℃で1時間攪拌した。そこへ4-メチル-1,3-フェニレンジアミン12.2部を加え、10~15℃で攪拌しながら、炭酸ナトリウムを加えてpH3とし、さらに攪拌してカップリング反応を完結させた。この反応物の水溶液に28%アンモニア水を200部、硫酸銅五水和物125部を加え、80℃で0.5時間攪拌し、トリアゾール化を行った。

上記のように得られたトリアゾール化合物を用いること以外は実施例1と同様にして上記式(12)で示されるトリスアゾ化合物のナトリウム塩を得た。この化合物塩は赤色を呈した。この化合物塩の20%ピリジン水溶液を分光光度計(日本分光製V-530)で測定した極大吸収波長は547nmであった。

#### 実施例9

実施例1で得られた前記式(2)で示されるトリスアゾ化合物のナトリウム塩0.03%および芒硝0.1%の濃度とした45℃の水溶液に、厚さ75μmのポリビニルアルコール基材を4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜は赤色を呈し、極大吸収波長550nmであった。得られた偏光膜の極大吸収波長及び偏光率を表1に示す。ここで、偏光膜の極大吸収波長とは、上記で得られた偏光膜2枚を配向方向が直交するように重ね合わせた状態(直交位)で分光光度計(日立製作所製U-4100)を用いて測定した極大吸収波長である。また、偏光率とは上記分光光度計を用いて偏光膜2枚を配向方向が平行するように重ね合わせた状態(平行位)の透過率( $T_p$ )と直交位の透過率

( $T_o$ )を測定し、下記式(\*)により算出される。表1に示した通り、上記の化合物を用いて作成した偏光膜は、高い偏光率を有していた。しかも、この偏光



膜は高温且つ高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。

$$\text{偏光率} = \left[ (T_p - T_e) / (T_p + T_e) \right]^{1/2} \times 100 (\%) (*)$$

#### 実施例 10～16

- 実施例 1 で得られた前記式 (2) で示される化合物のナトリウム塩の代わりに  
 5 前記実施例 2～8 で得られたアゾ化合物のナトリウム塩を用いて、実施例 9 と同様に  
 して偏光膜を得た。実施例 10 は実施例 2 で得られた前記式 (3) で示される  
 化合物のナトリウム塩を、実施例 11 は実施例 3 で得られた前記式 (5) で示  
 される化合物のナトリウム塩を、実施例 12 は実施例 4 で得られた前記式 (8)  
 10 で示される化合物のナトリウム塩を、実施例 13 は実施例 5 で得られた前記式  
 (10) で示される化合物のナトリウム塩を、実施例 14 は実施例 6 で得られた  
 前記式 (6) で示される化合物のナトリウム塩を、実施例 15 は実施例 7 で得ら  
 れた前記式 (7) で示される化合物のナトリウム塩を、実施例 16 は実施例 8 で  
 得られた前記式 (12) で示される化合物のナトリウム塩を用いたものである。  
 得られた偏光膜の極大吸収波長及び偏光率を表 1 に示す。表 1 に示した通り、こ  
 15 れらの化合物を用いて作成した偏光膜は、高い偏光率を有していた。

表 1

	極大吸収波長 (nm)	偏光率 (%)
実施例 9	550	99.9
実施例 10	570	99.9
実施例 11	550	99.9
実施例 12	550	99.9
実施例 13	550	99.9
実施例 14	550	99.9
実施例 15	590	99.9
実施例 16	560	99.9

#### 実施例 17～22

- 実施例 9～14 で得られた偏光膜をワコム社製の促進キセノンアークフェード  
 20 メーターを用いて 432 時間光照射前後の偏光率の変化量を測定した (偏光率変  
 化量 (%) = 光照射前の偏光率 (%) - 光照射後の偏光率 (%))。実施例 17  
 は実施例 9 で得られた偏光膜を、実施例 18 は実施例 10 で得られた偏光膜を、  
 実施例 19 は実施例 11 で得られた偏光膜を、実施例 20 は実施例 12 で得られ

た偏光膜を、実施例 2 1 は実施例 1 3 で得られた偏光膜を、実施例 2 2 は実施例 1 4 で得られた偏光膜を用いたものである。これらの実施例における光照射前後の偏光率変化量は表 2 に示す通りであり、これにより本発明の偏光膜は長時間暴露に対する耐光性も優れていることが判った。また、これらの実施例においては、次に示す比較例 1 に比べ優れた耐光性が得られた。

#### 比較例 1

実施例 1 で得られた前記式 (2) で示される化合物のナトリウム塩に代えて、上記特開 2 0 0 1 - 3 3 6 2 7 号公報に開示されている下記式 (2 3) の構造で示される化合物を用いる以外は、実施例 9 と同様にして作成した偏光膜をワコム社製の促進キセノンアークフェードメーターを用いて 4 3 2 時間光照射前後の偏光率の変化量を測定した。結果は表 2 に示される通りである。

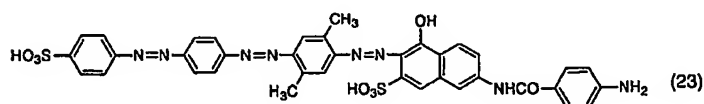


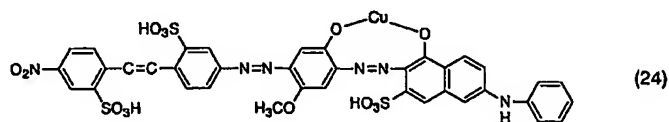
表 2

	偏光率変化 (%)
実施例 1 7	0. 1 6
実施例 1 8	0. 6 7
実施例 1 9	0. 0 8
実施例 2 0	0. 3 0
実施例 2 1	0. 2 7
実施例 2 2	0. 1 6
比較例 1	1. 0 4

#### 実施例 2 3

実施例 1 で得られた前記式 (2) で示される化合物のナトリウム塩 0. 0 4 %、シー・アイ・ダイレクト・レッド 8 1 を 0. 0 4 %、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 3 9 を 0. 0 3 %、上記特開昭 6 0 - 1 5 6 7 5 9 号公報に開示されている下記 (1 6) 構造式で示される化合物 0. 0 3 % 及び芒硝 0. 1 % の濃度とした 4 5 °C の水溶液に厚さ 7 5 μ m のポリビニルアルコール基材を 4 分間浸漬した。このフィルムを 3 % ホウ酸水溶液中で 5 0 °C で 5 倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して中性色 (平行位ではグレーで、直交位では黒色) の偏光

膜を得た。得られた偏光膜は、単板平均光透過率は41%、直交位の平均光透過率は0.1%以下であり、高い偏光率を有していた。しかも高温かつ高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。



5

#### 実施例 24

実施例1で得られた前記式(2)で示される化合物のナトリウム塩0.08%、  
 シー・アイダイレクト・オレンジ39を0.03%および芒硝を0.1%の濃度  
 とした45℃の水溶液に、厚さ75μmのポリビニルアルコール基材を4分間浸  
 漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態  
 を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜の一方の面にTAC  
 膜(膜厚80μm、商品名TD-80U、富士写真フィルム社製)を形成し、か  
 つ該偏光膜の他方の面に、同様のTAC膜の片側に約10μmのUV(紫外線)  
 硬化型ハードコート層を形成したフィルムをPVA系の接着剤を使用して貼付し、  
 本発明の偏光板を得た。この偏光板の片側にアクリル酸エステル系の粘着剤を付  
 与して粘着層付き偏光板とし、さらにハードコート層の外側に真空蒸着によりA  
 R(反射防止)マルチコート加工を施した。それを30mm×40mmの大き  
 さにカットし、同じ大きさの透明な片面AR層付きのガラス板に貼付してAR支  
 持体付きの本発明の偏光板(液晶プロジェクタ緑色チャンネル用)を得た。本実  
 施例の偏光板は、極大吸収波長( $\lambda_{max}$ )552nmであり、500~580  
 nmにおける単板平均光透過率は45.5%、直交位の平均光透過率は0.16  
 %であり、高い偏光率を有し、しかも、高温且つ高湿の状態でも長時間にわたる  
 耐久性を示した。また長時間暴露に対する耐光性も優れていた。

尚、ここで極大吸収波長( $\lambda_{max}$ )とは、上記式(1)で表されるアゾ化合  
 物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物である二色性染料で染色さ  
 れた2枚の偏光板をその配向方向が直交するように重ね合わせた状態(直交位)  
 における極大吸収波長のことである。

25

## 実施例 25

実施例 3 で得られた前記式 (5) で示される化合物のナトリウム塩 0.08%、  
シー・アイダイレクト・オレンジ 39 を 0.03% および芒硝を 0.1% の濃度  
とした 45℃ の水溶液に、厚さ 75  $\mu\text{m}$  のポリビニルアルコール基材を 4 分間浸  
漬した。このフィルムを 3% ホウ酸水溶液中で 50℃ で 5 倍に延伸し、緊張状態  
を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜を用いて実施例 24  
と同様にして AR 支持体付きの本発明の偏光板 (液晶プロジェクタ緑色チャネル  
用) を得た。本実施例の偏光板は、極大吸収波長 ( $\lambda_{\text{max}}$ ) 550 nm であ  
り、500~580 nm における単板平均光透過率は 44.5%、直交位の平均  
光透過率は 0.11% であり、高い偏光率を有し、しかも、高温且つ高湿の状態  
でも長時間にわたる耐久性を示した。また、この偏光板にプロジェクターの光源  
に使用される 200W の UHP ランプ (超高圧水銀ランプ) からの光を PBS  
(偏光変換素子) のより偏向光に揃えた上で、そのうちの 495~595 nm の  
光を選択的に取り出し、この偏光板をその光を吸収する配置で設置して、570  
時間照射した前後の 550 nm における偏光率の変化量 (偏光率変化量 (%) =  
光照射前の偏光率 (%) - 光照射後の偏光率 (%)) は 1.07% であり、次に  
示す比較例 2 に比べ高い耐光性を示した。

## 比較例 2

実施例 3 で得られた前記式 (5) で示される化合物のナトリウム塩 0.08%  
の代わりに比較例 1 で示した化合物 (23) のナトリウム塩 0.06% を用いる  
こと以外は実施例 25 と同様にして偏光板を得た。この偏光板に実施例 25 と同  
様にしてプロジェクターの光源に使用される 200W の UHP ランプ (超高圧水  
銀ランプ) からの光を PBS (偏光変換素子) のより偏向光に揃えた上で、その  
うちの 495~595 nm の光を選択的に取り出し、この偏光板をその光を吸収  
する配置で設置して、570 時間照射した前後の 550 nm における偏光率の変  
化量 (偏光率変化量 (%) = 光照射前の偏光率 (%) - 光照射後の偏光率  
(%)) は 3.36% であった。

## 産業上の利用可能性

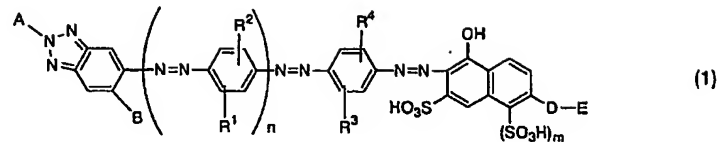
本発明のアゾ化合物は、偏光膜用の染料として有用である。そしてこの化合物

を含有する偏光膜は、ヨウ素を用いた偏光膜に匹敵する高い偏光性能を有し、且つ耐久性にも優れている。そのため、保護膜を付け偏光板とし、必要に応じて保護層、AR（反射防止）層、支持体等を設けて、液晶プロジェクタ、電卓、時計、ノートパソコン、ワープロ、液晶テレビ、カーナビゲーション及び屋内外の計測

5 器や表示器等に広範に使用される。特に、各種液晶表示体及び液晶プロジェクタ用、又、高い偏光性能と耐久性を必要とする車載用途、各種環境で用いられる工業計器類の表示用途に好適である。

## 請求の範囲

## 1. 下記式(1)



- 5 [式中、Aはスルホン酸基、アミノ基、置換アミノ基、低級アルキル基、低級アルコキシル基、ヒドロキシル基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる1～3個の置換基を有したフェニル基、又は置換基としてスルホン酸基を1～3個有し、さらにヒドロキシル基を有していてもよいナフチル基を表し、Bは水素原子、スルホン酸基、低級アルキル基、低級アルコキシル基、ハロゲン原子又はニ
- 10 トロ基を表し、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシル基又はアセチルアミノ基を表し、Dは $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 又は $-\text{NH}-$ を表し、Eは水素原子、低級アルキル基又はヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、スルホン酸基、カルボキシル基、低級アルキル基及び低級アルコキシル基からなる群から選ばれる1～3個の置換基を有するフェニル基を
- 15 表し、nは0または1、mは0または1を表す。]で示されるアゾ化合物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物。

2. Aが置換基としてスルホン酸基、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシル基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる1～3個の置換基を有したフェニル基である、請求項1記載のアゾ化合物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯
- 20 塩化合物。

3. Aが置換基として1～2個のスルホン酸基、カルボキシル基、ヒドロキシル基又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルキル基を有するフェニル基、又はスルホン酸基を有するナフチル基であり、Bは水素原子、スルホン酸基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシル基であり、 $R^1$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アル
- 25 コキシル基又はアセチルアミノ基であり、 $R^2$ は水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルキル基又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルコキシル基であり、 $R^3$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルキル基又は $\text{C}_1 \sim$

C<sub>5</sub>アルコキシル基であり、R<sup>4</sup>は水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキル基又はC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルコキシル基であり、Dは—NHCO—、—N=N—又は—NH—であり、Eはアミノ基又はヒドロキシル基で置換されていてもよいフェニル基である、請求項1記載のアゾ化合物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物。

- 5     4. Aが置換基としてスルホン酸基、カルボキシル基を有するフェニル基であり、Bはスルホン酸基であり、R<sup>1</sup>はメチル基であり、R<sup>2</sup>は水素原子であり、R<sup>3</sup>はメチル基であり、R<sup>4</sup>はメチル基又はメトキシ基であり、Dは—NHCO—又は—N=N—であり、Eはアミノ基又はヒドロキシル基で置換されていてもよいフェニル基である、請求項1記載のアゾ化合物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物。

5. 請求項1記載のアゾ化合物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物を偏光膜基材に含有する、染料系偏光膜。

6. 請求項1記載のアゾ化合物若しくはその塩、又はそのいずれかの銅錯塩化合物、及びこれら以外の有機染料を1種類以上を偏光膜基材に含有する、染料系偏光膜。

7. 偏光膜基材がポリビニルアルコール系樹脂からなるフィルムである、請求項5又は6に記載の染料系偏光膜。

8. 液晶プロジェクタ用である、請求項5～7のいずれか一項に記載の染料系偏光膜。

- 20     9. 請求項5～8のいずれか一項に記載の染料系偏光膜を含んでなる偏光板。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005364

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl.<sup>7</sup> C09B31/20, 45/28, G02B5/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C09B31/20, 45/28, G02B5/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-63258 A (BASF AG.), 11 April, 1985 (11.04.85)	1-9
A	JP 50-50426 A (Hoechst AG.), 06 May, 1975 (06.05.75), Page 8; example 7	1-9
A	WO 01/06281 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 25 January, 2001 (25.01.01)	1-9
A	CH 326553 A (CIBA AG.), 15 February, 1958 (15.02.58)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
24 May, 2004 (24.05.04)

Date of mailing of the international search report  
15 June, 2004 (15.06.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2004/005364

JP 60-63258 A	1985.04.11	DE 3324420 A EP 134471 A US 4667019 A DE 3463668 G
JP 50-50426 A	1975.05.06	BE 819139 A DE 2342513 A FR 2241543 A CS 7405829 A GB 1484732 A IT 1020094 B CA 1051422 A CH 616698 A
WO 01/06281 A1	2001.01.25	JP 2001-27708 A JP 2001-33627 A JP 2001-56412 A TW 440715 A EP 1203969 A1 KR 2002021130 A CN 1360682 A
CH 326553 A	1958.02.15	(Family: none)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C09B31/20, 45/28, G02B5/30

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C09B31/20, 45/28, G02B5/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 60-63258 A (パスフ アクチエンゲゼルシャフト) 1985. 04. 11	1-9
A	JP 50-50426 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 1975. 05. 06 第8頁例7	1-9
A	WO 01/06281 A1 (日本化薬株式会社) 2001. 01. 25	1-9
A	CH 326553 A (CIBA Aktiengesellschaft) 1958. 02. 15	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 05. 2004

国際調査報告の発送日

15. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

爾見 武志

4 H

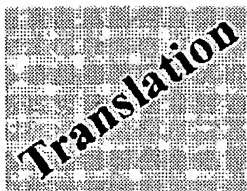
9 5 4 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

JP 60-63258 A	1985. 04. 11	DE 3324420 A EP 134471 A US 4667019 A DE 3463668 G
JP 50-50426 A	1975. 05. 06	BE 819139 A DE 2342513 A FR 2241543 A CS 7405829 A GB 1484732 A IT 1020094 B CA 1051422 A CH 616698 A
WO 01/06281 A1	2001. 01. 25	JP 2001-27708 A JP 2001-33627 A JP 2001-56412 A TW 440715 A EP 1203969 A1 KR 2002021130 A CN 1360682 A
CH 326553 A	1958. 02. 15	ファミリーなし

Rec'd PCT/PTO 30 DEC 2006

10/552184



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference <b>W1614-000000</b>	FOR FURTHER ACTION See Form PCT/IPEA/416	
International application No. <b>PCT/JP2004/005364</b>	International filing date (day/month/year) <b>15.04.2004</b>	Priority date (day/month/year) <b>16.04.2003</b>
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC		
Applicant <b>NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA</b>		

1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising:

a. ☒ (sent to the applicant and to the International Bureau) a total of 10 sheets, as follows:

☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions).

☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box.

b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) \_\_\_\_\_, containing a sequence listing and/or tables related thereto, in computer readable form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).

4. This report contains indications relating to the following items:

☒ Box No. I Basis of the report

☐ Box No. II Priority

☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

☐ Box No. IV Lack of unity of invention

☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

☐ Box No. VI Certain documents cited

☐ Box No. VII Certain defects in the international application

☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand	Date of completion of this report
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/JP2004/005364

Box No. I	Basis of the report
1.	<p>With regard to the language, this report is based on the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is based on translations from the original language into the following _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of:</p> <p><input type="checkbox"/> international search (Rule 12.3 and 23.1(b))</p> <p><input type="checkbox"/> publication of the international application (Rule 12.4)</p> <p><input type="checkbox"/> international preliminary examination (Rule 55.2 and/or 55.3)</p> <p>2. With regard to the elements of the international application, this report is based on <i>(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report)</i>:</p> <p><input type="checkbox"/> the international application as originally filed/furnished</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> the description:</p> <p>pages <u>1, 2, 4-6, 12-18, 22-27</u> as originally filed/furnished</p> <p>pages* <u>3, 7-11, 19-21</u> received by this Authority on <u>12.11.2004</u></p> <p>pages* _____ received by this Authority on _____</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> the claims:</p> <p>nos. <u>2-9</u> as originally filed/furnished</p> <p>nos.* _____ as amended (together with any statement) under Article 19</p> <p>nos.* <u>1</u> received by this Authority on <u>12.11.2004</u></p> <p>nos.* _____ received by this Authority on _____</p> <p><input type="checkbox"/> the drawings:</p> <p>sheets _____ as originally filed/furnished</p> <p>sheets* _____ received by this Authority on _____</p> <p>sheets* _____ received by this Authority on _____</p> <p><input type="checkbox"/> a sequence listing and/or any related table(s) – see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.</p> <p>3. <input type="checkbox"/> The amendments have resulted in the cancellation of:</p> <p><input type="checkbox"/> the description, pages _____</p> <p><input type="checkbox"/> the claims, nos. _____</p> <p><input type="checkbox"/> the drawings, sheets/figs _____</p> <p><input type="checkbox"/> the sequence listing (<i>specify</i>): _____</p> <p><input type="checkbox"/> any table(s) related to sequence listing (<i>specify</i>): _____</p> <p>4. <input type="checkbox"/> This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).</p> <p><input type="checkbox"/> the description, pages _____</p> <p><input type="checkbox"/> the claims, nos. _____</p> <p><input type="checkbox"/> the drawings, sheets/figs _____</p> <p><input type="checkbox"/> the sequence listing (<i>specify</i>): _____</p> <p><input type="checkbox"/> any table(s) related to sequence listing (<i>specify</i>): _____</p>

\* If item 4 applies, some or all of those sheets may be marked "superseded."

## INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/JP2004/005364

Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement		
1. Statement			
Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
2. Citations and explanations (Rule 70.7)			
Document 1: JP 60-63258 A & US 4667019 A			
Document 2: JP 50-50426 A & GB 1484732 A			
Document 3: WO 01/06281 A1 & EP 1203969 A1			
Document 4: CH 326553 A			
<p>The specific azo compounds that are set forth in the claims of the present application are not disclosed in the abovementioned documents, which are cited in the international search report, or in any of the documents that can be considered to be related to the invention in question; furthermore, said specific azo compounds would not have been obvious to a person skilled in the art.</p> <p>Therefore, claims 1 to 9 are novel and involve an inventive step.</p>			